

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/532401

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

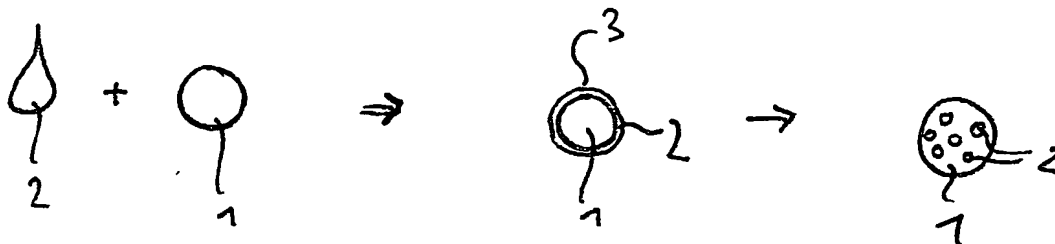
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037900 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 3/00, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011830
- (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Oktober 2003 (24.10.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 49 822.9 25. Oktober 2002 (25.10.2002) DE
102 49 821.0 25. Oktober 2002 (25.10.2002) DE
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIMANN, Armin [DE/DE]; Krefelder Strasse 316, 47877 Willich (DE). VAN STIPHOUT, Manfred [DE/DE]; Breite Strasse 71, 47906 Kempen (DE). VORHOLT, Herbert [DE/DE]; Markt 12, 45721 Haltern (DE). BREHM, Helmut [DE/DE]; Dachstrasse 22, 47800 Krefeld (DE). HAREN, Jörg [DE/DE]; An der Heimstätte 1, 47807 Krefeld (DE). KERKMANN, Andreas [DE/DE]; Lüderitzstrasse 28, 47574 Goch (DE). RAMLOW, Stephan [DE/DE]; Oberbruchstrasse 127, 47807 Krefeld (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TWO-STAGE MIXING METHOD FOR PRODUCING AN ABSORBENT POLYMER

(54) Bezeichnung: ZWEISTUFIGES MISCHVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ABSORBIERENDEN POLYMERS



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an absorbent polymer, said method comprising a first mixing process during which a plurality of absorbent polymer particles (1) are mixed with a liquid (2), and a second mixing process during which the liquid (2) is homogenised inside the polymer particles. The polymer particles (1) in the first mixing process are mixed at such a speed that the kinetic energy of the individual polymer particles (1) is, on average, higher than the adhesion energy between the individual polymer particles (1), and the polymer particles (1) in the second mixing process are mixed at a lower speed than in the first mixing process. The different speeds enable a fluidisation of the polymer particles (1) which prevents the polymer particles (1) from agglutinating during the mixing processes. The thus produced absorbent polymers or a composite or a chemical product containing one such polymer are characterised by an especially rapid swelling behaviour.

(57) Zusammenfassung: Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymers weist einen ersten Mischvorgang, bei dem eine Vielzahl von absorbierenden Polymerteilchen (1) mit einer Flüssigkeit (2) vermischt werden, und einen zweiten Mischvorgang, bei dem die Flüssigkeit (2) im Inneren der Polymerteilchen homogenisiert wird, auf, wobei die Polymerteilchen (1) in dem ersten Mischvorgang mit einer Geschwindigkeit gemischt werden, dass die Bewegungsenergie der einzelnen Polymerteilchen (1) im Mittel grösser ist als die Haftungsenergie zwischen den einzelnen Polymerteilchen (1), und die Polymerteilchen (1) in dem zweiten Mischvorgang mit einer geringeren Geschwindigkeit als im ersten Mischvorgang durchmischt werden. Durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten wird eine Fluidisierung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/037900 A1



(74) **Anwalt:** HERZOG, Martin; PATENTANWÄLTE
KAHLHÖFER NEUMANN HERZOG FIESSER, Karl-
strasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

**ZWEISTUFIGES MISCHVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG
EINES ABSORBIERENDEN POLYMERS**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymers, ein durch dieses Verfahren erhältliches absorbierendes Polymer, ein absorbierendes Polymer, einen Verbund, ein Verfahren zur Herstellung des Verbundes, ein durch das Verfahren erhältlichen Verbund, chemische Produkte sowie die Verwendung des absorbierenden Polymers und des Verbundes.

Für eine Bildung von sogenannten „superabsorbierenden“ Polymeren ist eine Polymerisation verschiedener Arten von normalerweise wasserlöslichen Monomeren, oft jedoch auch von wasserunlöslichen Comonomeren zusammen mit einer Präsenz von Vernetzern erforderlich. Die Zugabe der Vernetzer erfolgt während oder nach der Polymerisation. Derartig superabsorbierende Polymere sind schwachvernetzte, wasserunlösliche Hydrogelpolymere, die im trockenen und im wesentlichen wasserfreien Zustand eine große Fähigkeit zur Wasserabsorption aufweisen. Die aufgenommene Wassermenge kann ein Mehrfaches des Eigengewichts der superabsorbierenden Polymere ausmachen.

Aufgrund dieser hohen Absorptionsfähigkeit eignen sich superabsorbierende Polymere zu wasserabsorbierenden Strukturen und Gegenständen, wie z. B. Babywindeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden.

Wenngleich das Verhältnis vom aufnehmbaren Wassergewicht zum Trockengewicht der Polymere, i.e. die Absorptionsfähigkeit, für derartige Anwendungen ausreichend ist, ist die Geschwindigkeit, mit der das Wasser aufgenommen wird, d.h. die Absorptionsgeschwindigkeit, begrenzt und für viele Anwendungsfälle unbefriedigend. In vielen Fällen kommt die hohe Absorptionsfähigkeit der superabsorbierenden Polymere gar nicht zum Tragen, da die langsame Absorptionsge-

schwindigkeit eine ausreichend schnelle Aufnahme des Wassers verhindert und somit den Einsatz der Polymere in Hygieneanwendungen erschwert.

Die WO-A-98/49221 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der
5 Eigenschaften absorbierender Polymerteilchen, bei dem die Polymerteilchen, die zuvor beispielsweise im Rahmen einer Nachvernetzungsreaktion für mindestens 10 Minuten bei mindestens 170°C erhitzt worden sind, mit einer wässrigen Additivlösung vermischt werden. Bei dem Vermischen der Polymere mit einer wässrigen Lösung kommt es jedoch zur Agglomeration der Polymerteilchen, die
10 gemäß der Lehre der Druckschrift WO-A-98/49221 nur durch den Zusatz von Additiven beispielsweise in Form von ein- oder mehrwertigen Metallkationen in der wässrigen Lösung verhindert werden kann.

Allgemein liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die sich aus
15 dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu überwinden.

Es ist insbesondere eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, nach dem superabsorbierende Polymere hergestellt werden können, die eine erhöhte Absorptionsgeschwindigkeit für Wasser aufweisen ohne nennenswert
20 in ihrer Absorptionseigenschaft nachzulassen. Außerdem sollte dieses Verfahren in einfacher Weise durchzuführen sein und ohne den Einsatz von Additiven, insbesondere ohne den Einsatz organischer Additive auskommen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht vornehmlich darin, ein superabsorbierendes Polymer, Verbunde, die derartige superabsorbierende Polymere enthalten, und chemische Produkte, die derartige superabsorbierende Polymere oder Verbunde enthalten, anzugeben, wobei die superabsorbierende Polymere eine erhöhte Absorptionsgeschwindigkeit für Wasser aufweisen. Außerdem sollten die Absorptionseigenschaften dieser Polymere bei mechanischen Belastungen, wie sie
30 insbesondere beim Transport der Polymerpartikel in Förderanlagen auftreten, nicht nachteilig beeinflusst werden. Insbesondere soll die Absorptionseigenschaft

der Polymere unter einer Druckbelastung durch eine mechanische Belastung möglichst nicht oder allenfalls nur gering vermindert werden (=mechanische Stabilität).

- 5 Diese Aufgaben werden gelöst durch den Gegenstand der kategoriebildenden Ansprüche. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen, die einzeln oder in Kombination auftreten können, sind Gegenstand der jeweils abhängigen Ansprüche.
- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymers aufweisend einen ersten Mischvorgang, bei dem eine Vielzahl von absorbierenden Polymerteilchen mit einer Flüssigkeit vermischt werden, und einen zweiten Mischvorgang, bei dem die Flüssigkeit im Inneren der Polymerteilchen verteilt, vorzugsweise homogenisiert, wird, werden die
- 15 Polymerteilchen in dem ersten Mischvorgang mit einer Geschwindigkeit gemischt, dass die Bewegungsenergie der einzelnen Polymerteilchen im Mittel größer ist als die Haftungsenergie zwischen den einzelnen Polymerteilchen, und die Polymerteilchen in dem zweiten Mischvorgang werden mit einer geringeren Geschwindigkeit als im ersten Mischvorgang durchmischt.
- 20 In dem ersten Mischvorgang werden die Polymerteilchen an ihrer Oberfläche mit der Flüssigkeit benetzt. Die Polymerteilchen werden beim ersten Mischvorgang mit einer höheren Geschwindigkeit als beim zweiten Mischvorgang durchmischt.
- 25 Die hohe Geschwindigkeit bewirkt eine Fluidisierung der Polymerteilchen, welche verhindert, dass die Polymerteilchen aneinander haften bleiben und verklumpen. Die hohe Geschwindigkeit führt dazu, dass im Falle einer Aneinanderhaftung zweier Polymerteilchen bei einem Aufprall eines dritten Polymerteilchens bzw. beim Aufprall der verklumpten Polymerteilchen auf eine Wand z.B. des Mixers
- 30 sich die beiden verklumpten Polymerteilchen voneinander lösen.

Die Bedingung, dass die Bewegungsenergie der einzelnen Polymerteilchen im Mittel größer als die Haftungsenergie zwischen den einzelnen Polymerteilchen ist, hat zur Folge, dass die Polymerteilchen vorwiegend als Individuen und nicht als Verbund, Agglomeration oder Tropfen vorzufinden sind. Da die Haftungsenergie
5 kleiner ist als die Bewegungsenergie, befinden sich die Polymerteilchen in stetiger Bewegung als Individuen.

Durch die Bewegung der Polymerteilchen und die zahlreichen Stöße untereinander wird die Flüssigkeit gleichmäßig verteilt. Die Oberflächen der Polymerteil-
10 chen werden mit Flüssigkeit gleichmäßig benetzt.

Bei dem ersten Mischvorgang treten große dynamische Drücke auf, die durch die hohen Geschwindigkeiten der Polymerteilchen bewirkt werden. Die quasi statischen Drücke sind jedoch vergleichsweise klein.

15

Durch den zweiten Mischvorgang reifen die Polymerteilchen in der Weise, dass sich die Flüssigkeit im Inneren der Polymerteilchen verteilt.

Durch die geringere Geschwindigkeit der Polymerteilchen beim zweiten Misch-
20 vorgang wird eine Verklumpung der Polymerteilchen bzw. eine Agglomeration der Polymerteilchen vermieden. Vorteilhafterweise wird die Geschwindigkeit im zweiten Mischvorgang so klein gewählt, dass der quasi statische Kompressionsdruck gering gehalten wird. In der Folge wird eine Verklumpung verhindert.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt zwischen dem
25 ersten Mischvorgang und dem zweiten Mischvorgang ein Reifevorgang, in dem die Polymerteilchen weniger als in dem ersten und zweiten Mischvorgang gegeneinander bewegt werden. Vorzugsweise ruhen die Polymerteilchen in dem Reifevorgang. In dem Reifevorgang befinden sich die Polymerteilchen vorzugsweise über einen Zeitraum von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1,1 Sekunden
30 bis 60 Minuten und besonders bevorzugt 1,5 Sekunden bis 20 Minuten.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die mittlere Geschwindigkeit der Polymerteilchen in dem ersten Mischvorgang zwischen 8 und 80 m/sec, insbesondere 10 und 70 m/sec, darüber hinaus bevorzugt zwischen 15 und 60 m/sec.

5

Durch derartig hohe mittlere Geschwindigkeiten beim ersten Mischvorgang werden bei der typischen Dichte des absorbierenden Polymergranulats bzw. des Gewichtes des einzelnen Polymerteilchens ausreichend große Bewegungsenergien erzielt. Diese großen Bewegungsenergien wirken dem Bestreben der Polymerteilchen zuwider, aneinander haften zu bleiben. Das Bestreben der Polymerteilchen, aneinander haften zu bleiben, ist charakterisiert durch die Haftungsenergie. Die Größe der Haftungsenergie hängt von einer Vielzahl von Parameter ab, u.a. von der Kohäsion der Flüssigkeit, der Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Polymerteilchen sowie der Kohäsion zwischen zwei (ggf. teils angequollenen) Polymerteilchen. Die Haftungsenergie ist im wesentlichen dadurch gegeben, wie viel Energie notwendig ist, um zwei aneinander haftende Polymerteilchen von einander zu trennen.

Der zweite Mischvorgang erfolgt mit hinreichend kleinen quasi statischen Drücken. Große statische Drücke haben eine Verklumpung der Polymerteilchen zur Folge. Um hohe statische Drücke zu vermeiden werden entsprechende Mischertypen wie z.B. Schneckenmischer verwendet. Weiterhin kann der zweite Mischvorgang in einer Trommel erfolgen, die gemäß einer Ausführungsform Mischpaddel an der Trommelwand aufweist. Derartige Mischertypen sind in der Herstellung preiswert und im Betrieb sparsam.

Die Höhe der Geschwindigkeiten beim ersten Mischvorgang als auch die Geschwindigkeiten beim zweiten Mischvorgang hängt von der bestimmten Art des absorbierenden Polymers ab. Die Geschwindigkeiten lassen sich aus statischen Überlegungen sowie aus einfachen Messungen bestimmen. Beispielsweise wird die minimale Geschwindigkeit, die für den ersten Mischvorgang erforderlich ist,

- bestimmt aus der mittleren kinetischen Energie, die notwendig ist um die Haftungsenergie zu überwinden. Die Haftungsenergie ist die Energie, die erforderlich ist, um zwei miteinander verklumpte Polymerteilchen voneinander zu trennen. Sie kann durch eine Messung bestimmt werden. Durch Vorgabe dieser Geschwindigkeiten für die jeweiligen Mischvorgänge wird bewirkt, dass die Polymerteilchen nicht aneinander haften bleiben. Wenn die Polymerteilchen nicht verklumpen bleibt die Oberfläche des Polymer Granulats maximal, wodurch eine schnelle Wasseraufnahme bewirkt wird.
- 10 In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die mittlere Geschwindigkeit der Polymerteilchen im zweiten Mischvorgang unter 3 m/sec, insbesondere unter 0,3 m/sec, vorzugsweise unter 0,03 m/sec. Durch diese niedrigen Geschwindigkeiten wird eine Agglomeration der Polymerteilchen vermieden.
- 15 In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines absorbierenden Polymers beträgt die Froude-Zahl beim ersten Mischvorgang zwischen 1 und 50, insbesondere zwischen 1,1 und 45, darüber hinaus bevorzugt zwischen 1,5 und 40, besonders bevorzugt zwischen 1,7 und 33 und
- 20 darüber hinaus noch mehr bevorzugt zwischen 10 und 33. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Froude-Zahl beim ersten Mischvorgang mindestens 5, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 15, darüber hinaus bevorzugt mindestens 20 und darüber hinaus noch mehr bevorzugt mindestens 25, wobei vorzugsweise ein Wert von 60
- 25 nicht überschritten wird. Werden zu große Froude-Zahlen bzw. Geschwindigkeiten gewählt, werden die Polymerteilchen nachteilig verändert.
- Die Froude-Zahl beim zweiten Mischvorgang beträgt erfindungsgemäß vorzugsweise zwischen 0,001 und 1, insbesondere zwischen 0,01 und 0,2, vorzugsweise
- 30 zwischen 0,08 und 0,03.

Die Froude-Zahl ist eine charakteristische Kennzahl, die bei Rotationsmischern unabhängig von den Abmaßen des Mixers die Mischwirkung des Mixers be-

stimmt. Die Froude-Zahl $Fr = \frac{R \times \omega^2}{g}$ gibt die auf die Erdbeschleunigung nor-

mierte Zentrifugalbeschleunigung des zu mischenden Gutes an, wobei R der Ra-
5 dius des Rotationsmischers, ω die Drehzahl des Rotationsmischers und g die Gra-
vitationskonstante ($=9.81 \text{ m/sec}^2$) ist. Durch Angabe der Froude-Zahl kann unab-
hängig von der einzelnen Realisierung des Mixers geräteunabhängig eine
Mischwirkung durch Angabe einer normierten Beschleunigung angegeben wer-
den.

10

Die für die Fluidisierung im ersten Mischvorgang erforderliche Froude-Zahl wird
erfahrungsgemäß bei typischen superabsorbierenden Polymeren bei Froude-
Zahlen zwischen 1,7 und 33 erreicht. Bei Polymerteilchen, die eine geringere
Dichte und damit eine geringere Masse aufweisen, sind unter der Annahme, dass
15 die Haftungsenergie gleich ist, entsprechend größere Froude-Zahlen anzusetzen.
Je leichter die Polymerteilchen sind, desto höher müssen ihre Geschwindigkeiten
sein, damit eine Haftung bzw. eine Verklumpung durch die Bewegung der
Polymerteilchen aufgebrochen wird. Bei schwereren Polymerteilchen sind
entsprechend geringere Geschwindigkeiten bzw. kleinere Froude-Zahlen
20 erforderlich.

Der zweite Mischvorgang erfordert geringere Geschwindigkeiten, die kleineren
Froude-Zahlen entsprechen. Wichtig beim zweiten Mischvorgang ist, dass nur ge-
ringe statische Drücke auftreten, die eine Verklumpung der Polymerteilchen zur
25 Folge hätten.

In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im
ersten Mischvorgang die Polymerteilchen rückvermischt. Rückvermischung be-
deutet, dass ältere Polymerteilchen, die schon eine Weile vermischt worden sind,
30 mit frisch von Flüssigkeit benetzten Polymerteilchen versetzt werden. Dieses ge-

schiebt vorzugsweise in einem kontinuierlichen Mischprozess. In einem solchen Mischprozess wird der Strom der in den Mischer eintretenden neuen Polymerteilchen durch einen diesem Strom entgegengesetzten Strom bereits im Mischer vorhandener Polymerteilchen überlagert. Vorteilhafterweise beträgt das Verhältnis des entgegengesetzten Stroms zu dem Strom der neu eintretenden Polymerteilchen, i.e. Rückvermischung, 5 % bis 50 %, vorzugsweise 10 % bis 30 % und besonders bevorzugt 15 % bis 25 %. Die Rückvermischung wird durch eine geeignete Stellung der Mischorgane (Propeller) des Mixers bewirkt. Durch die Rückvermischung wird bewirkt, dass eine besonders gleichmäßige Benetzung der Polymerteilchen mit Flüssigkeit erreicht wird. Durch eine besonders gleichmäßige Homogenisierung der Flüssigkeit im Inneren der Polymerteilchen wird dazu beigetragen, dass die Polymerteilchen sich durch schnelle Flüssigkeitsaufnahme auszeichnen.

In einer speziellen Ausgestaltung des Verfahrens beträgt die mittlere Verweilzeit des ersten Mischvorgangs zwischen 5 und 200 sec, insbesondere zwischen 10 und 100 sec, vorzugsweise zwischen 20 und 60 sec. Unter der mittleren Verweilzeit des ersten Mischvorgangs wird dabei vorzugsweise die Länge des Zeitintervalls verstanden, in dem die Polymerteilchen im Mittel während des ersten Mischvorgangs mit einer solchen Geschwindigkeit mit einer Flüssigkeit vermischt werden, dass die Bewegungsenergie der Polymerteilchen im Mittel größer ist als die Haftungsenergie zwischen den einzelnen Polymerteilchen. Durch die kurze Verweilzeit der Polymerteilchen im ersten Mischvorgang wird ein besonders ökonomischer Betrieb des für den ersten Mischvorgang verwendeten Mixers gewährleistet. Außerdem kann durch diese geringe Dauer die Bildung von durch mechanischen Abrieb gebildeten Feinteilen verhindert werden.

In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der statische Druckaufbau während des ersten Mischvorgangs weniger als 0,1 bar, insbesondere weniger als 0,05 bar, vorzugsweise weniger als 0,01 bar. Durch diese geringen statischen Drücke wird eine Verklumpung der Polymerteilchen

vermieden. Durch Vermeidung einer Verklumpung wird eine große Oberfläche bereit gestellt, die eine schnelle Flüssigkeitsaufnahme erlaubt.

- Zur Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit wird vorteilhafter Weise als Flüssigkeit Wasser oder wässrige Lösung zugegeben. In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung enthält die Flüssigkeit Zusatzstoffe, insbesondere Alkohole. In einer anderen speziellen Ausgestaltung beinhaltet die Flüssigkeit keine Zusatzstoffe. In dieser speziellen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Flüssigkeit insbesondere frei von Additiven wie ein- oder mehrwertigen Metallkationen oder wasserlöslichen organischen Substanzen mit einer Viskosität in einem Bereich zwischen 200 und 300 centistokes, wobei die Flüssigkeit insbesondere frei ist von denjenigen Substanzen, die in der WO-A-98/49221 konkret als Additive bezeichnet werden. Frei von Additiven im Sinne der vorliegenden Erfindungen bedeutet dabei, dass die Flüssigkeit neben der Flüssigkeit als Hauptkomponente diese Additive in Mengen von weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 100 ppm, besonders bevorzugt weniger als 10 ppm, darüber hinaus noch mehr bevorzugt weniger als 1 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 0,1 ppm beinhaltet.
- Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerteilchen weisen vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße gemäß ERT 420.1-99 im Bereich von 10 bis 10000 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 5000 μm und darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 100 bis 1000 μm auf.
- Es ist weiterhin bevorzugt, dass die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerteilchen auf
- (a1) 0,1 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 98,95 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salzen oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, wobei mindestens

ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind,

($\alpha 2$) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomeren,

($\alpha 3$) 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,

($\alpha 4$) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% wasserlöslichen Polymeren, sowie

($\alpha 5$) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe basieren, wobei die Summe der Gewichtsmengen ($\alpha 1$) bis ($\alpha 5$) 100 Gew.-% beträgt.

Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere ($\alpha 1$) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere zu mindestens 25 Mol%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol% und darüber hinaus bevorzugt zu 50-90 Mol% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere ($\alpha 1$) kann vor oder auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Ammoniak oder mit Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid oder mit Ammoniak.

Ferner können bei einem Polymer die freien Säuregruppen überwiegen, so dass dieses Polymer einen im sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses saure wasserabsorbierende Polymer kann durch ein Polymer mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymer basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymere werden in

der Literatur als „*Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers*“ (MBIEA-Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 offenbart. Die Offenbarung der WO 99/34843 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymere eine
5 Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymere, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen Polymer saures Polymer, das in der Lage ist, Kationen auszutauschen, beinhalten. Das basische Polymer weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von Monomeren erhalten, die basische Gruppen oder Gruppen
10 tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Monomeren handelt es sich vor allen Dingen um solche, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder die entsprechenden Phosphine oder mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören insbesondere Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Al-
15 kyloxycycline, Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbodiimid, Formaldacin, Melanin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre Aminderivate.

Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -
20 Cyanoacrylsäure, β -Methylacrylsäure (Crotonsäure), α -Phenylacrylsäure, β -Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, α -Chlorsorbinsäure, 2'-Methylisocrotonsäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, β -Stearylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tricarboxyethylen und Maleinsäureanhydrid, wobei Acrylsäure sowie Methacryl-
25 säure besonders und Acrylsäure darüber hinaus bevorzugt sind.

Neben diesen carboxylatgruppenhaltigen Monomeren sind als monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) des Weiteren ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere oder ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremo-
30 nomere bevorzugt.

Ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere sind Allylsulfonsäure oder aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren oder acrylische oder methacrylische Sulfonsäuren bevorzugt. Als aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren sind Vinylsulfonsäure, 4-Vinylbenzylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure und Stryrolsulfonsäure bevorzugt. Als Acryl- bzw. Methacrylsulfonsäuren sind Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat und, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure. Als (Meth)Acrylamidoalkylsulfonsäure ist 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bevorzugt.

10 Ferner sind ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, (Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren, Acrylamidoalkyldiphosphonsäuren, phosponomethylierte Vinylamine und (Meth)acrylphosphonsäurederivate bevorzugt.

15 Als ethylenisch ungesättigte, einen protonierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrochlorid oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrosulfat, sowie Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylamide in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diemethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat bevorzugt.

25 Als ethylenisch ungesättigte, einen quarternierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind Dialkylammoniumalkyl(meth)acrylate in quarternisierter Form, beispielsweise Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat-Methosulfat oder Dimethylethylammoniummethyl(meth)acrylat-Ethosulfat sowie (Meth)acrylamidoalkyldialkylamine in quarternisierter Form, beispielsweise (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Trimethylammonium-

30

ethyl(meth)acrylat-Chlorid oder (Meth)acrylamidopropyltrimethylammonium-sulfat bevorzugt.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% auf carboxylatgruppenhaltigen Monomeren besteht. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass das Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure besteht, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert ist.

Als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbare Monomere ($\alpha 2$) sind Acrylamide und Methacrylamide bevorzugt.

Mögliche (Meth)acrylamide sind neben Acrylamid und Methacrylamid alkylsubstituierte (Meth)acrylamide oder aminoalkylsubstituierte Derivate des (Meth)acrylamids, wie N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-Dimethylamino(meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid oder Diethyl(meth)acrylamid. Mögliche Vinylamide sind beispielsweise N-Vinylamide, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, N-Vinyl-N-Methylacetamide, N-Vinyl-N-methylformamide, Vinylpyrrolidon. Unter diesen Monomeren besonders bevorzugt ist Acrylamid.

Des Weiteren sind als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomere ($\alpha 2$) in Wasser dispergierbare Monomere bevorzugt. Als in Wasser dispergierbare Monomere sind Acrylsäureester und Methacrylsäureester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat, sowie Vinylacetat, Styrol und Isobutylen bevorzugt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Vernetzer ($\alpha 3$) sind Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen innerhalb eines Moleküls aufweisen (Vernetzerklasse I), Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufwei-

sen, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können (Vernetzerklasse II), Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren kann (Vernetzerklasse III), aufweisen, oder polyvalente Metallkationen (Vernetzerklasse IV). Dabei wird durch die Verbindungen der Vernetzerklasse I eine Vernetzung der Polymere durch die radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppen des Vernetzermoleküls mit den monoethylenisch ungesättigten Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht, während bei den Verbindungen der Vernetzerklasse II und den polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV eine Vernetzung der Polymere durch Kondensationsreaktion der funktionellen Gruppen (Vernetzerklasse II) bzw. durch elektrostatische Wechselwirkung des polyvalenten Metallkations (Vernetzerklasse IV) mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht wird. Bei den Verbindungen der Vernetzerklasse III erfolgt dementsprechend eine Vernetzung des Polymers sowohl durch radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppe als auch durch Kondensationsreaktion zwischen der funktionellen Gruppe des Vernetzers und den funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$).

Bevorzugte Verbindungen der Vernetzerklasse I sind Poly(meth)acrylsäureester, die beispielsweise durch die Umsetzung eines Polyols, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, eines Aminoalkohols, eines Polyalkylenpolyaminens, wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetraamin, oder eines alkoxylierten Polyols mit Acrylsäure oder Methacrylsäure gewonnen werden. Als Verbindungen der Vernetzerklasse I sind des Weiteren Polyvinylverbindungen, Poly(meth)allylverbindungen, (Meth)acrylsäureester einer Monovinylverbindung oder (Meth)acrylsäureester einer Mono(meth)allylverbindung, vorzugsweise der

Mono(meth)allylverbindungen eines Polyols oder eines Aminoalkohols, bevorzugt. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 43 366 und DE 195 43 368 verwiesen. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

5

Als Verbindungen der Vernetzerklasse I seien als Beispiel genannt Alkenyldi(meth)acrylate, beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 10 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,18-Octadecandioldi(meth)acrylat, Cyclopentandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Methylendi(meth)acrylat oder Pentaerythritdi(meth)acrylat, Alkenyldi(meth)acrylamide, beispielsweise N-Methyl-di(meth)acrylamid, N,N'-3-Methylbutylidenbis(meth)acrylamid, N,N'-(1,2-Di-hydroxyethylen)bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylen-15 bis(meth)acrylamid oder N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, Polyalkoxydi(meth)acrylate, beispielsweise Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetrapropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-20 di(meth)acrylat, Benzylidindi(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acryloyloxy-propanol-2, Hydrochinondi(meth)acrylat, Di(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropan, Thioethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopropylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolyethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolypropylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylether, beispielsweise 1,4-Butandioldivinylether, Divinylester, beispielsweise Divinyladipat, Alkandiene, beispielsweise Butadien oder 1,6-Hexadien, Divinylbenzol, Di(meth)allylverbindungen, beispielsweise Di(meth)allylphthalat oder Di(meth)allylsuccinat, Homo- und Copolymere von Di(meth)allyldimethylammoniumchlorid und Homo- und Copolymere von 30 Diethyl(meth)allylaminomethyl(meth)acrylatammoniumchlorid, Vinyl(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise Vinyl(meth)acrylat, (Meth)allyl-

- (meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise (Meth)allyl(meth)acrylat, mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe ethoxyliertes (Meth)allyl(meth)acrylat, Di(meth)allylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Di(meth)allylmalat, Di(meth)allylfumarat, Di(meth)allylsuccinat oder Di(meth)allylterephthalat, Ver-
5 bindungen mit 3 oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen wie beispielsweise Glycerintri(meth)acrylat, (Meth)acrylatester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Glycerins, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tri(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vor-
10 zugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Trimethacrylamid, (Meth)allylidendi(meth)acrylat, 3-Allyloxy-1,2-propandioldi(meth)acrylat, Tri(meth)allylcyanurat, Tri(meth)allylisocyanurat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Pentaerythrits, Tris(2-
15 hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Trivinyltrimellitat, Tri(meth)allylamin, Di(meth)allylalkylamine, beispielsweise Di(meth)allylmethylamin, Tri(meth)allylphosphat Tetra(meth)allylethylendiamin, Poly(meth)allylester, Tetra(meth)allyloxiethan oder Tetra(meth)allylammoniumhalide.
- 20 Als Verbindung der Vernetzerklasse II sind Verbindungen bevorzugt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$), bevorzugt mit Säuregruppen, der Monomeren ($\alpha 1$), reagieren können. Bei diesen
25 funktionellen Gruppen der Verbindungen der Vernetzerklasse II handelt es sich vorzugsweise um Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Isocyanat-, Carbonat- oder Epichlorfunktionen.

Als Verbindung der Vernetzerklasse II seien als Beispiele genannt Polyole, beispielsweise Ethylenglykol, Polyethylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykole wie Dipro-
30

pylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolpropan, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol und Sorbitol, Aminoalkohole, beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Propanolamin, Polyaminverbindungen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin oder Pentaethylenhexaamin, Polyglycidylether-Verbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Pentaerytritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexandiolglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Phthalsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylether, 1,4-Phylen-bis(2-oxazolin), Glycidol, Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate wie 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Polyaziridin-Verbindungen wie 2,2-Bis-hydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff und Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxide beispielsweise Epichlor- und Epibromhydrin und α -Methylepichlorhydrin, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on, polyquartäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylaminen und Epichlorhydrin. Als Verbindungen der Vernetzerklasse II sind des weiteren Polyoxazoline wie 1,2-Ethylenbisoxazolin, Vernetzer mit Silangruppen wie γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan, Oxazolidinone wie 2-Oxazolidinon, Bis- und Poly-2-oxazolidinone und Diglykolsilikate bevorzugt.

Als Verbindungen der Klasse III sind hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, sowie hydroxyl- oder aminogruppenhaltige (Meth)acrylamide, oder Mono(meth)allylverbindungen von Diolen bevorzugt.

5

Die polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV leiten sich vorzugsweise von ein- oder vorzugsweise mehrwertigen Kationen ab. Besonders bevorzugte zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weiter
10 erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten Salze. Bevorzugt werden Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z. B. $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ oder
15 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und seine Hydrate als Vernetzer der Vernetzungsklasse IV verwendet.

20 Bevorzugte Polymerteilchen sind Polymerteilchen, die durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen vernetzt sind: I, II, III, IV, I II, I III, I IV, I II III, I II IV, I III IV, II III IV, II IV oder III IV. Die vorstehenden Kombinationen von Vernetzerklassen stellen jeweils eine bevorzugte Ausführungsform von Vernetzern eines Polymerteilchens dar.
25

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Polymerteilchen sind Polymerteilchen, die durch einen beliebigen der vorstehend genannten Vernetzer der Vernetzerklassen I vernetzt sind. Unter diesen sind wasserlösliche Vernetzer bevorzugt.
30 In diesem Zusammenhang sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlo-

rid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat besonders bevorzugt.

5 Aus den vorgenannten Monomeren und Vernetzern lassen sich die wasserabsorbierenden Polymere durch verschiedene Polymerisationsweisen herstellen. Beispielsweise sind in diesem Zusammenhang Massepolymerisation, die vorzugsweise in Knetreaktoren wie Extrudern oder durch Bandpolymerisation erfolgt, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation zu nennen. Bevorzugt wird die Lösungs-
10 polymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spektrum von Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patent-
15 schriften beschrieben: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

20 Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf
25 die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Polymerisationsinitiatoren können in einer Lösung erfindungsgemäßer Monomere gelöst oder dispergiert enthalten sein. Als Initiatoren kommen sämt-
30 liche dem Fachmann bekannte in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht. Hierunter fallen insbesondere Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Per-

sulfate, Azoverbindungen sowie die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden. Unter diesen Mischungen sind die aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat bevorzugt, die in jedem denkbaren Mengenverhältnis eingesetzt werden können. Geeignete organische Peroxide sind vorzugsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Amylperpivalat, t-Butylperpivalat, t-Butylperneohehexonat, t-Butylisobutyrat, t-Butylper-2-ethylhexenoat, t-Butylperisononanoat, t-Butylpermaleat, t-Butylperbenzoat, t-Butyl-3,5,5-tri-methylhexanoat und Amylperneodekanoat. Weiterhin sind als Polymerisationsinitiatoren bevorzugt: Azo-Verbindungen, wie 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoyl-azo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Verbindungen werden in üblichen Mengen eingesetzt, vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 2 Mol-%, jeweils bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere.

Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidische Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente vorzugsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Mannose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfat, -thiosulfat, -hyposulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise wird als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfit verwendet. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren wird 1×10^{-5} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysators und 1×10^{-5} bis 5 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators eingesetzt. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators, oder in Ergänzung zu diesem, können ein oder mehrere, vorzugsweise wasserlösliche, Azoverbindungen verwendet werden.

- Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylhisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind:
- 5 (N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.
- 10
- 20 Bevorzugt wird erfindungsgemäß ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. Allgemein sind erfindungsgemäß Azoverbindungen als Initiatoren bevorzugt, wobei Azo-bisamidinopropan-dihydrochlorid besonders bevorzugt ist. In der Regel wird die Polymerisation mit den Initiatoren in einem Temperaturbereich von 30 bis 90°C
- 25 initiiert.

Nach der Herstellung der wasserabsorbierenden Polymere werden diese getrocknet und unter Bildung der vorstehend beschriebenen Polymerteilchen zerkleinert.

- 30 Als wasserlösliche Polymere ($\alpha 4$) können in den Polymerteilchen wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon,

Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure enthalten, vorzugsweise einpolymerisiert sein. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische Polymere wie Polyvinylalkohol, können auch als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

Als Hilfsstoffe ($\alpha 5$) sind in den Polymerteilchen vorzugsweise Stellmittel, Geruchsbinder, oberflächenaktive Mittel oder Antioxidantien enthalten. Diese Hilfsstoffe ($\alpha 5$) werden vorzugsweise vor der Polymerisation der Monomerenlösung zugesetzt oder aber nach Herstellung der Polymerteilchen mit diesen vermischt, wobei für das Vermischen die dem Fachmann bekannten Mischaggregate verwendet werden können, z. B. der Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen die Polymerteilchen und die Hilfsstoffe ($\alpha 5$) mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer).

In einer anderen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Außenbereich der absorbierenden Polymerteilchen mit einer Verbindung enthaltend ein Al^{3+} -Ion in Kontakt gebracht. Dabei ist es bevorzugt, dass die Verbindung enthaltend Al^{3+} -Ionen in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der absorbierenden Polymerteilchen, mit den Polymerteilchen in Kontakt gebracht werden.

Vorzugsweise erfolgt das in Kontakt bringen der absorbierenden Polymerteilchen mit der Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung, in dem diese Verbindung in Form eines Fluids beinhalten die Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung sowie ein Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische Löse-

mittel wie etwa Methanol oder Ethanol oder Mischungen aus mindestens zwei davon, mit den absorbierenden Polymerteilchen in Kontakt gebracht wird. Die Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung ist dabei, ohne Berücksichtigung von Kristallwasser, vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids, in dem Fluid enthalten. Weiterhin bevorzugt ist, dass das Fluid in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 15 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,05 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des absorbierenden Polymerteilchens mit den absorbierenden Polymerteilchen in Kontakt gebracht wird.

Bevorzugte Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindungen sind $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{ H}_2\text{O}$.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Flüssigkeit, mit der im ersten Mischvorgang die Polymerteilchen vermischt und die im zweiten Mischvorgang im Inneren der Polymerteilchen homogenisiert wird, eine Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung. Bevorzugte Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindungen sind $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{ H}_2\text{O}$.

Es ist erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerteilchen einen Innenbereich, einen den Innenbereich umgebenden Aussenbereich sowie einen den Aussenbereich umgebenden Oberflächenbereich aufweisen, wobei der Aussenbereich einen höheren Vernetzungsgrad als der Innenbereich aufweist, so dass sich vorzugsweise eine Kern-Schale-Struktur ausbildet. Die erhöhte Vernetzung im Oberflächenbereich der eingesetzten Polymerteilchen wird dabei vorzugsweise durch Nachvernetzung oberflächennaher, reaktiver Gruppen erreicht. Diese Nachvernetzung kann thermisch, photochemisch oder chemisch erfolgen. Als Nachvernetzer für die chemische Nachvernetzung sind dabei die Verbindungen bevorzugt, die als Vernetzer

(α 3) der Vernetzerklassen II und IV genannt wurden. Besonders bevorzugt als Nachvernetzer ist Ethylencarbonat.

Vorzugsweise wird der Nachvernetzer in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerteilchen, zur Nachvernetzung eingesetzt.

Vorzugsweise erfolgt die Nachvernetzung dadurch, dass ein Fluid F_1 umfassend ein Lösemittel, vorzugsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische Lösemittel wie etwa Methanol oder Ethanol oder Mischungen aus mindestens zwei davon, sowie den Nachvernetzer mit dem Aussenbereich der Polymerteilchen bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 300°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 200°C in Kontakt gebracht wird. Das in Kontakt bringen erfolgt dabei vorzugsweise durch Aufsprühen des Fluids auf die Polymerteilchen und anschließendes Mischen der mit dem Fluid F_1 in Kontakt gebrachten Polymerteilchen. Dabei ist der Nachvernetzer in dem Fluid F_1 vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids F_1 , enthalten. Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Fluid F_1 in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Polymerteilchen, mit den Polymerteilchen in Kontakt gebracht wird.

25

Sofern die absorbierenden Polymerteilchen mit einer Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung in Kontakt gebracht werden, ist es weiterhin bevorzugt, dass die Polymerteilchen im Falle einer Nachvernetzung vor Durchführung der Nachvernetzung mit der Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung in Kontakt gebracht werden. Dabei können die absorbierenden Polymerteilchen zunächst mit einem Fluid enthaltend die Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung und anschließend mit

30

einem Fluid enthaltend den Nachvernetzer in Kontakt gebracht werden. Denkbar ist auch, die Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung und den Nachvernetzer in einem gemeinsamen Fluid mit den absorbierenden Polymerteilchen in Kontakt zu bringen und anschließend durch Temperaturerhöhung die Nachvernetzung zu bewirken. Entscheidend ist lediglich, dass das in Kontakt bringen der absorbierenden Polymerteilchen mit der Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung vor der Durchführung der Nachvernetzungsreaktion erfolgt.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerteilchen mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweisen:

- (A) die maximale Aufnahme von 0,9 Gew.-%er NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 liegt in einem Bereich von mindestens 10 bis 1000, bevorzugt von 15 bis 500 und besonders bevorzugt von 20 bis 300 g/g,
- 15 (B) der mit 0,9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung extrahierbare Anteil gemäß ERT 470.1-99 beträgt weniger als 30, bevorzugt weniger als 20 und besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Polymerteilchen,
- (C) die Schüttdichte gemäß ERT 460.1-99 liegt im Bereich von 300 bis 1000, 20 bevorzugt 310 bis 800 und besonders bevorzugt 320 bis 700 g/l,
- (D) der pH-Wert gemäß ERT 400.1-99 von 1 g des Polymerteilchens in 1 l Wasser liegt im Bereich von 4 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9 und besonders bevorzugt von 5,5 bis 7,5,
- (E) der CRC-Wert nach ERT 441.1-99 liegt im Bereich von 10 bis 100, 25 bevorzugt 15 bis 80 und besonders bevorzugt 20 bis 60 g/g,
- (F) der AAP-Wert gemäß ERT 442.1-99 bei einem Druck von 0,7 psi (50 g/cm²) liegt im Bereich von 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 g/g,
- 30 (G) der AAP-Wert gemäß ERT 442.1-99 bei einem Druck von 0,3 psi (20 g/cm²) liegt im Bereich von 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 60 und besonders bevorzugt 20 bis 50 g/g.

Die sich aus den vorstehenden Eigenschaften ergebenden Eigenschaftskombinationen von zwei oder mehr dieser Eigenschaften stellen jeweils bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens dar.

- 5 Weiterhin als erfindungsgemässe Ausführungsformen besonders bevorzugt sind Verfahren, in denen die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Polymerteilchen die nachfolgend als Buchstaben oder Buchstabenkombinationen dargestellten Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen zeigen: A, B, C, D, E, F, G, AB, AC, AD, AE, AF, AG, EF, EG, FG, ABC, ABD, ABE, ABF, ABG, 10 ACD, ACE, ACF, ACG, ADE, ADF, ADG, AEF, AEG, CEF, CEG, EFG, ABCD, ABCE, ABCF, ABCG, ABDE, ABDF, ABDG, ACDE, ACDF, ACDG, ACEF, ACEG, ADEF, ADEG, CEFG, ACDEF, ACDEG, ABDEF, ABDEG, ABCEF, ABCEG, ACBDF, ACBDG, ABCDE, ABCDEF, ABCDEG oder ABCDEFG, wobei die Kombinationen CEFG besonders bevorzugt ist und die 15 Kombination EF darüber hinaus bevorzugt ist.

- Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Besonderheiten, die einzeln oder in Kombination auftreten können, werden anhand der folgenden Zeichnung erläutert. Die Zeichnung soll jedoch die Erfindung nicht einschränken, sondern soll nur 20 exemplarisch die Erfindung veranschaulichen. Es zeigen schematisch:

Fig. 1 die beiden erfindungsgemässen Verfahrensschritte zur Herstellung eines absorbierenden Polymers; und

- 25 Fig. 2 einen Stoß zwischen einem Polymerteilchen mit zwei verklebten Polymerteilchen während des ersten Mischvorgangs.

Fig. 3 Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Aufnahmezeit (Acquisition Time) im Querschnitt.

Fig. 4 Detailansicht der Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Aufnahmezeit (Acquisition Time).

5 Fig. 5 Darstellung der genauen Abmessungen einzelner Elemente der Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Aufnahmezeit (Acquisition Time).

Fig. 6 und 7 Versuchsaufbau zur Bestimmung des Rewet-Wertes.

10 Fig. 1 zeigt, dass im ersten Mischvorgang ein Polymerteilchen (1) mit Flüssigkeit (2) vermischt wird. Dabei wird die Oberfläche des Polymerteilchens (1) mit Flüssigkeit (2) benetzt und ein mit Flüssigkeit (2) benetztes Polymerteilchen (3) gebildet. In dem zweiten Mischvorgang dringt die Flüssigkeit (2) des benetzten Polymerteilchens (3) in das Innere des Polymerteilchens (1) ein. Damit wird die Flüssigkeit (2) homogen im Polymerteilchen (1) verteilt. Das Polymerteilchen (1) quillt etwas auf. Die Homogenisierung der Flüssigkeit (2) im Polymerteilchen (1) bewirkt eine schnellere Aufnahme von Wasser.

20 Fig. 2 zeigt als Beispiel einen Stoß zwischen einem Polymerteilchen (1) mit zwei verklebten Polymerteilchen (1', 1''). Die beiden verklebten Polymerteilchen (1', 1'') werden durch verschiedenste Faktoren wie z.B. Kohäsion bzw. Adhäsion der Flüssigkeit (2) und der Polymerteilchen (1', 1'') aneinander gehalten. Eine Haftschrift (5) zwischen den Oberflächen der beiden Polymerteilchen (1', 1'') begründet eine weitere Bindungswirkung zwischen den beiden Polymerteilchen (1', 1''). Durch die hohe Geschwindigkeit des anfliegenden Polymerteilchens (1) wird die Haftung zwischen den beiden verklebten Polymerteilchen (1') und (1'') überwunden. Insbesondere wird die Haftschrift (5) aufgebrochen. Das Ergebnis des Stoßes ist eine Separation des einen verklebten Polymerteilchens (1') von dem anderen verklebten Polymerteilchens (1''), so dass nach dem Stoß (4) sich die

30

Polymerteilchen (1, 1', 1'') einzeln fortbewegen. Durch den Stoß wird eine gleichmäßige Benetzung der Oberflächen erzielt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymers weist einen ersten Mischvorgang, bei dem eine Vielzahl von absorbierenden Polymerteilchen (1) mit einer Flüssigkeit (2) vermischt werden, und einen zweiten Mischvorgang, bei dem die Flüssigkeit (2) im Inneren der Polymerteilchen (1) homogenisiert wird, auf, wobei die Polymerteilchen (1) in dem ersten Mischvorgang mit einer Geschwindigkeit gemischt werden, dass die Bewegungsenergie der einzelnen Polymerteilchen (1) im Mittel größer ist als die Haftungsenergie zwischen den einzelnen Polymerteilchen (1), und die Polymerteilchen (1) in dem zweiten Mischvorgang mit einer geringeren Geschwindigkeit als im ersten Mischvorgang durchmischt werden. Durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten wird eine Fluidisierung der Polymerteilchen (1) bewirkt, die eine Verklumpung der Polymerteilchen (1) während des Mischvorgangs vermeidet. Die so hergestellten absorbierenden Polymere bzw. ein Verbund bzw. ein chemisches Produkt, beinhaltend ein derartiges Polymer, zeichnet sich durch ein besonders schnelles Quellverhalten aus.
- Die Erfindung betrifft weiterhin die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen, absorbierenden Polymere.

- Die Erfindung betrifft auch ein absorbierendes Polymer, das vorzugsweise durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist, beinhaltend Wasser in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bestimmt nach der Ofenmethode gemäß ERT 430.1-99 und jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des absorbierenden Polymers, welches mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweist:

- (A1) einen AAP-Wert gemäß ERT 442.1-99 bei einem Druck von 0,7 psi (50 g/cm²) in einem Bereich von 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 g/g,
- 5 (B1) einen AAP-Wert gemäß ERT 442.1-99 bei einem Druck von 0,3 psi (20 g/cm²) in einem Bereich von 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 60 und besonders bevorzugt 20 bis 50 g/g,
- (C1) einen CRC-Wert nach ERT 441.1-99 in einem Bereich von 10 bis 100 g/g, vorzugsweise in einem Bereich von 15 bis 50 g/g und besonders bevorzugt in einem Bereich von 17 bis 40 g/g,
- 10 (D1) einen gemäß der hierin beschriebenen Methode bestimmten Abfall des gemäß ERT 442.1-99 bei einem Druck von 0,7 psi bestimmten AAP-Wertes nach einer Schädigung durch mechanischen Stress von weniger als 20%, besonders bevorzugt von weniger als 15% und darüber hinaus bevorzugt von weniger als 10%,
- 15 (E1)) in einem Composite aus 50 Gew.-% des absorbierenden Polymers, 47,5 Gew.-% Zellulosefasern und 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus Polypropylen und Polyethylen eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Aufnahmezeit nach einer ersten Benetzung von weniger als 53 Sekunden, vorzugsweise weniger als 50 Sekunden und
- 20 besonders bevorzugt weniger als 46 Sekunden,
- (F1)) in einem Composite aus 50 Gew.-% des absorbierenden Polymers, 47,5 Gew.-% Zellulosefasern und 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus Polypropylen und Polyethylen eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Aufnahmezeit nach einer zweiten Benetzung von
- 25 weniger als 253 Sekunden, vorzugsweise weniger als 225 Sekunden und besonders bevorzugt weniger als 200 Sekunden,
- (G1)) in einem Composite aus 50 Gew.-% des absorbierenden Polymers, 47,5 Gew.-% Zellulosefasern und 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus Polypropylen und Polyethylen eine gemäß der hierin beschriebenen
- 30 Testmethode bestimmte Aufnahmezeit nach einer dritten Benetzung von

weniger als 475 Sekunden, vorzugsweise weniger als 450 Sekunden und besonders bevorzugt weniger als 400 Sekunden,

(H1)) in einem Composite aus 50 Gew.-% des absorbierenden Polymers, 47,5 Gew.-% Zellulosefasern und 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus Polypropylen und Polyethylen einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten Rewet-Wert von weniger als 12,55 g/g, vorzugsweise weniger als 12 g/g und besonders bevorzugt weniger als 11 g/g,

wobei das Wasser im absorbierenden Polymer homogen verteilt ist.

10

Bevorzugte absorbierende Polymere sind diejenigen Polymere, die durch nachfolgende Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen gekennzeichnet sind: A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, A1B1, A1C1, A1D1, B1C1, B1D1, C1D1, A1B1C1, A1B1D1, A1C1D1, B1C1D1, A1B1C1D1, E1F1, E1F1G1, F1G1, E1F1G1H1, F1G1H1, G1H1, D1E1F1G1H1, D1E1F1G1, D1E1F1, D1E1, D1H1, wobei D1 besonders bevorzugt ist.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen absorbierenden Polymere die gleichen Eigenschaften aufweisen wie die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen absorbierenden Polymere. Es ist weiterhin bevorzugt, dass gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der erfindungsgemäßen absorbierenden Polymere die nur mit einer Untergrenze angegebenen Werte von erfindungsgemäßen Merkmalen eine Obergrenze besitzen, die das 20-fache, vorzugsweise das 10-fache und besonders bevorzugt das 5-fache des am meisten bevorzugten Wertes der Untergrenze besitzen.

Die Erfindung betrifft auch einen Verbund umfassend die erfindungsgemäßen, absorbierenden Polymere sowie ein Substrat. Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen, absorbierenden Polymere und das Substrat miteinander fest verbunden sind. Als Substrate sind Folien aus Polymeren, wie beispielsweise aus

Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid, Metalle, Vliese, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder andere Schäume bevorzugt.

Erfindungsgemäss sind als Verbund Dichtmaterialien, Kabel, absorbierende Cores sowie diese enthaltende Windeln und Hygieneartikel bevorzugt.

5

Bei den Dichtungsmaterialien handelt es sich vorzugsweise um wasserabsorbierende Filme, worin das absorbierende Polymer in einer Polymermatrix oder Fasermatrix als Substrat eingearbeitet ist. Dieses erfolgt vorzugsweise dadurch, dass das absorbierende Polymer mit einem die Polymer- oder Fasermatrix bildenden Polymer (Pm) gemischt und anschliessend durch
10 gegebenenfalls thermische Behandlung verbunden wird. Für den Fall, dass das absorbierende Gebilde als Faser eingesetzt wird, können daraus Garne gewonnen werden, die mit weiteren aus einem anderen Material bestehenden Fasern als Substrat versponnen und dann beispielsweise über Verweben oder Verstricken
15 miteinander verbunden werden oder direkt, d. h. ohne mit weiteren Fasern versponnen zu werden, verbunden werden. Typische Verfahren hierzu sind bei H. Savano et al., International Wire & Cable Symposium Proceedings 40,333 bis 338 (1991); M. Fukuma et al., International Wire & Cable Symposium Proceedings, 36,350 bis 355 (1987) und in US 4,703,132 beschrieben. Diese Offenbarungen
20 werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

In der Ausführungsform, in der der Verbund ein Kabel ist, kann das absorbierende Polymer als Teilchen direkt, vorzugsweise unter der Isolierung des Kabels eingesetzt werden. In einer anderen Ausführungsform des Kabels kann das
25 absorbierende Polymer in Form von schwellbaren, zugfesten Garnen eingesetzt werden. Gemäss einer anderen Ausführungsform des Kabels kann das absorbierende Polymer als quellbarer Film eingesetzt werden. Wiederum in einer anderen Ausführungsform des Kabels kann das absorbierende Polymer als feuchtigkeitsabsorbierende Seele in der Mitte des Kabels eingesetzt werden. Das
30 Substrat bildet im Fall des Kabels alle Bestandteile des Kabels, die kein absorbierendes Polymer enthalten. Hierunter fallen die in dem Kabel eingebauten

Leiter, wie elektrische Leiter oder Lichtleiter, optische bzw. elektrische Isoliermittel sowie Bestandteile des Kabels, die die mechanische Beanspruchbarkeit des Kabels gewährleisten, wie Geflechte, Gewebe oder Gewirke aus zugfesten Materialien wie Kunststoffen und Isolierungen aus Gummi
5 oder anderen Materialien, die die Zerstörung der Aussenhaut des Kabels verhindern.

Wenn der Verbund ein absorbierendes Core ist, ist das absorbierende Polymer in ein Substrat eingearbeitet. Bei diesem Substrat handelt es sich vorzugsweise um
10 Fasermaterialien. Fasermaterialien, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen natürlich vorkommende Fasern (modifiziert oder nicht modifiziert) als auch synthetische Fasern. Beispiele geeigneter nicht modifizierter und modifizierter natürlich vorkommender Fasern umfassen Baumwolle, Espartogras, Zuckerrohr, Grannenhaar, Flachs, Seide, Wolle, Zellstoff, chemisch
15 modifizierter Zellstoff, Jute, Reyon, Ethylzellulose und Zelluloseacetat. Geeignete synthetische Fasern können aus Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylat wie Orion[®], Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, nicht löslichem oder löslichem Polyvinylalkohol, Polyolefine, wie Polyethylen (beispielsweise PULPEX[®]) und
20 Polypropylenen, Polyamiden, wie Nylon, Polyestern wie DACRON[®] oder Kodel[®], Polyurethanen, Polystyrolen und dergleichen hergestellt werden. Die verwendeten Fasern können nur natürlich vorkommende Fasern, nur synthetische Fasern oder irgend eine kompatible Kombination aus natürlich vorkommenden und synthetischen Fasern umfassen.

25

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Fasern können hydrophil oder hydrophob sein, oder sie können aus einer Kombination aus hydrophilen und hydrophoben Fasern bestehen. Der Ausdruck "hydrophil", wie er hier verwendet wird, beschreibt Fasern oder Oberflächen von Fasern, die durch wässrige
30 Flüssigkeiten (beispielsweise wässrige Körperflüssigkeiten), die auf diesen Fasern abgesetzt sind, benetzbar sind. Hydrophilie und Benetzbarkeit werden typi-

scherweise in Ausdrücken des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung der beteiligten Flüssigkeiten und Feststoffe definiert. Dies wird im Detail in einer Veröffentlichung der American Chemical Society mit dem Titel "*Contact Angle, Wettability and Adhesion*", herausgegeben von Robert F. Gould (Copyright 1964) diskutiert. Eine Faser oder die Oberfläche einer Faser wird durch eine Flüssigkeit benetzt (das heißt sie ist hydrophil), wenn entweder der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der Faser oder dessen Oberfläche weniger als 90° beträgt, oder wenn die Flüssigkeit dazu neigt, sich spontan über der Oberfläche zu verteilen, wobei beide Bedingungen normalerweise gleichzeitig vorliegen. Umgekehrt wird eine Faser oder die Oberfläche einer Faser als hydrophob betrachtet, wenn der Kontaktwinkel größer als 90° ist und die Flüssigkeit sich nicht spontan auf der Oberfläche der Faser ausbreitet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Fasern sind hydrophile Fasern. Geeignete hydrophile Fasern umfassen Zellulosefasern, modifizierte Zellulosefasern, Reyon, Polyesterfasern, wie Polyethylenterephthalat (beispielsweise DACRON®), hydrophiles Nylon (HYDROFIL®) und dergleichen. Geeignete hydrophile Fasern können auch durch das Hydrophilieren hydrophober Fasern, wie mit einem oberflächenaktiven Stoff behandelten oder mit Silica behandelten thermoplastischen Fasern, die beispielsweise aus Polyolefinen abgeleitet sind, wie Polyethylen oder Polypropylen, Polyacrylen, Polyamiden, Polystyrole, Polyurethane und dergleichen, erhalten werden. Aus Gründen der Verfügbarkeit und der Kosten werden Zellulosefasern, insbesondere Zellstofffasern, für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Weiterhin bevorzugte hydrophile Fasern zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind chemisch versteifte Zellulosefasern. Der Ausdruck „chemisch versteifte Zellulosefasern“ bezeichnet dabei Zellulosefasern, die mittels chemischer Mittel versteift werden, um die Steifheit der Fasern sowohl unter trockenen als auch unter wässrigen Bedingungen zu erhöhen. Solche Mittel können das Hinzufügen eines chemischen Versteifungsmittels, das beispielsweise die Fasern bedeckt und/oder imprägniert, umfassen. Ein solches Mittel kann auch das Versteifen der Fasern durch das

Ändern der chemischen Struktur, beispielsweise durch das Vernetzen von Polymerketten, umfassen. Polymerversteifungsmittel, die die Zellulosefasern bedecken oder imprägnieren können, umfassen: kationische Stärken, die Stickstoff enthaltende Gruppen (beispielsweise Aminogruppen) aufweisen, wie sie von der National Starch and Chemical Corp., Bridgewater, NJ, USA erhältlich sind, Latexe, nassfeste Harze, wie Polyamidepichlorhydrinharz (beispielsweise Kymene®) 557H, Hercules, Inc., Wilmington, Delaware, USA), Polyacrylamidharze, wie sie beispielsweise in US 3,556,932 beschrieben sind, kommerziell erhältliche Polyacrylamide wie Parex® 631 NZ der American Cyanamid Co., Stamford, CT, USA, Harnstoffformaldehyde sowie Melaminformaldehydharze. Fasern, die durch Vernetzungsbindungen in individuellen Formen versteift wurden (das heißt die einzelnen versteiften Fasern als auch die Verfahren für ihre Herstellung) sind beispielsweise beschrieben in US 3,224,926, US 3,440,135, US 3,932,209 sowie in US 4,035,147. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind Glutaraldehyd, Glyoxal, Formaldehyd, Glyoxalsäure, Oxydisuccinsäure und Zitronensäure. Die durch Vernetzung oder Beschichtung, Imprägnierung oder Vernetzung erhaltenen versteiften Zellulosefasern können verdreht oder gekräuselt sein, vorzugsweise sind die Fasern verdreht und zusätzlich gekräuselt.

20

Neben den vorstehend genannten Fasermaterialien kann das Core auch thermoplastische Materialien enthalten. Beim Schmelzen wandert zumindest ein Teil dieses thermoplastischen Materials, typischerweise verursacht durch die Kapillargradienten, zwischen den Fasern hindurch zu den Kreuzungen der Fasern. Diese Kreuzungen werden zu Verbindungsstellen für das thermoplastische Material. Wenn das Element abgekühlt wird, so verfestigt sich das thermoplastische Material an diesen Kreuzungen, um Verbindungsstellen zu bilden, die die Matrix oder das Gewebe der Fasern in jeder der jeweiligen Schichten zusammen halten. Die thermoplastischen Materialien können in verschiedenen Formen, wie etwa Teilchen, Fasern oder Kombinationen aus Teilchen und Fasern, vorliegen. Diese Materialien können aus einer Vielzahl

30

thermoplastischer Polymere ausgewählt aus Polyolefinen, wie Polyethylen (beispielsweise PULPEX®) und Polypropylen, Polyestern, Copolyestern, Polyvinylacetaten, Polyethylvinylacetaten, Polyvinylchloriden, Polyvinylidenchloriden, Polyacrylaten, Polyamiden, Copolyamiden, Polystyrolen, Polyurethanen und Copolymeren der vorangehenden Stoffe, wie Vinylchlorid/Vinylacetat und dergleichen. Für Cores kommen als Substrat überwiegend aus Zellulose bestehende, vorzugsweise faserförmige Materialien in Betracht.

10 In einer weiteren Ausführungsform des Cores umfasst dieses neben dem Substrat und dem absorbierenden Polymer weitere, pulverförmige Substanzen, wie zum Beispiel geruchsbindende Substanzen wie Cyclodextrine, Zeolithe, anorganische oder organische Salze und ähnliche Materialien.

15 In einer Ausführungsform des absorbierenden Cores ist das absorbierende Polymer in einer Menge im Bereich von 10 bis 90, bevorzugt von 20 bis 80 und besonders bevorzugt von 40 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Core, eingearbeitet. In einer Ausführungsform des Cores ist das absorbierende Polymer als Teilchen in das Core eingearbeitet. Dabei können die Polymerteilchen homogen in den Fasermaterialien verteilt sein, sie können lagig zwischen dem Fasermaterial
20 eingebracht sein oder die Konzentration der absorbierenden Polymerteilchen kann innerhalb des Fasermaterials einen Gradienten aufweisen. In einer anderen Ausführungsform des Cores ist das absorbierende Polymer als Faser in das Core eingearbeitet.

25

Optional können auch mehrere verschiedene absorbierende Polymerteilchen, die sich zum Beispiel in der Sauggeschwindigkeit, der Permeabilität, der Speicherkapazität, der Absorption gegen Druck, der Kornverteilung oder auch der chemischen Zusammensetzung unterscheiden, gleichzeitig eingesetzt werden.
30 Diese verschiedenen Polymerteilchen können miteinander vermischt in das Saugkissen eingebracht werden oder aber lokal differenziert im Core platziert

werden. Eine solche differenzierte Plazierung kann in Richtung der Dicke des Cores oder der Länge oder Breite des Cores erfolgen.

- Das Core kann durch konventionelle, dem Fachmann bekannte Verfahren, wie sie vom Fachmann allgemein unter Drumforming mit Hilfe von Formrädern, -taschen und Produktformen und entsprechend angepasste Dosiereinrichtungen für die Rohstoffe zusammengefasst werden. Daneben sind moderne, etablierte Verfahren wie das sogenannte Airlaid-Verfahren (z. B. EP 850 615, US 4,640,810) mit allen Formen der Dosierung, Ablage der Fasern und Verfestigung wie Hydrogenbonding (z. B. DE 197 50 890), Thermobonding, Latexbonding (z. B. EP 850 615) und Hybridbonding, das sogenannte Wetlaid-Verfahren (z. B. WO 99/49905), Carding-, Meltblown-, Spunblown-Prozesse sowie ähnliche Prozesse zur Herstellung von superabsorbierenden Non-Wovens (im Sinne der Definition der EDANA, Brüssel) auch in Kombinationen dieser Verfahren mit- und untereinander übliche Methoden zur Herstellung der Cores. Als weitere Verfahren kommen die Herstellung von Laminaten im weitesten Sinne sowie von extrudierten und coextrudierten, nass- und trocken- sowie nachträglich verfestigten Strukturen in Frage.
- In einer weiteren Ausführungsform des absorbierenden Cores umfasst dieses neben dem Substrat und dem in das Substrat eingearbeiteten absorbierenden Polymer, die zusammen als Speicherschicht für die Körperflüssigkeiten dienen, eine Aufnahmeschicht, die vorzugsweise zur schnellen Aufnahme und Verteilung der Flüssigkeit im Core dient. Dabei kann die Aufnahmeschicht unmittelbar über der Speicherschicht angeordnet sein, ist es jedoch auch möglich, dass die Aufnahmeschicht durch eine vorzugsweise flüssigkeitsstabile Zwischenschicht von der Speicherschicht getrennt ist. Diese Zwischenschicht dient dann in erster Linie als Stützsubstrat für die Aufnahmeschicht und die Speicherschicht. Bevorzugte Materialien für diese Zwischenschicht sind Polyester-Spinnvliese, oder Vliese aus Polypropylen, Polyethylen oder Nylon.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Cores ist die Aufnahmeschicht frei vom absorbierenden Polymer. Die Aufnahmeschicht kann jede geeignete Größe aufweisen und muss sich nicht über die gesamte Länge oder Breite der Speicherschicht erstrecken. Die Aufnahmeschicht kann beispielsweise in Form eines Streifens oder Fleckens ausgebildet sein. Die gesamte Aufnahmeschicht ist vorzugsweise hydrophil, aber sie kann auch hydrophobe Komponenten aufweisen. Die Aufnahmeschicht kann ein gewobenes Material, ein Vliesmaterial oder einen anderen geeigneten Typ eines Materials umfassen. Vorzugsweise basiert die Aufnahmeschicht auf hydrophoben Polyethylen-Terephthalat-Fasern (PET-Fasern), chemisch versteiften Zellulosefasern oder aus Mischungen dieser Fasern. Weiter geeignete Materialien sind Polypropylen, Polyethylen, Nylon oder biologische Fasern. Wenn die Aufnahmeschicht ein Vliesmaterial umfasst, so kann sie durch eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren hergestellt werden. Diese umfassen Nasslegen, Aufbringen im Luftstrom, Aufbringen in der Schmelze, Ausbildung als Spinnvlies, Kardieren (dies umfasst thermisches Verbinden, Verbinden mit Lösungsmitteln oder Verbinden mit dem Schmelzspinnverfahren). Die letztgenannten Prozesse (Ausbildung als Spinnvlies und Kardieren) werden bevorzugt, wenn es gewünscht wird, die Fasern in der Aufnahmeschicht auszurichten, da es in solchen Prozessen leichter ist, die Fasern in einer einzigen Richtung auszurichten. Ein besonders bevorzugtes Material für die Aufnahmeschicht ist ein PET-Spinnvlies.

In der Ausführungsform, in der der Verbund eine Windel ist, stellen die Bestandteile der Windel, die von dem absorbierenden Polymer verschieden sind, das Substrat des Verbundes dar. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Windel ein zuvor beschriebenes Core. In diesem Fall stellen die von dem Core unterschiedlichen Bestandteile der Windel das Substrat des Verbundes dar. Im allgemeinen umfasst ein als Windel eingesetzter Verbund eine wasserundurchlässige Unterschicht, eine wasserdurchlässige, vorzugsweise hydrophobe, Oberschicht und eine das absorbierende Polymer beinhaltende Schicht, die zwischen der Unterschicht und der Oberschicht angeordnet ist. Diese

das absorbierende Polymer beinhaltende Schicht ist vorzugsweise ein zuvor beschriebenes Core. Die Unterschicht kann alle dem Fachmann bekannten Materialien aufweisen, wobei Polyethylen oder Polypropylen bevorzugt sind. Die Oberschicht kann gleichfalls alle dem Fachmann bekannten und geeigneten
5 Materialien enthalten, wobei Polyester, Polyolefine, Viskose und dergleichen bevorzugt sind, die eine so poröse Schicht ergeben, dass ein ausreichender Flüssigkeitsdurchlass der Oberschicht sichergestellt ist. In diesem Zusammenhang wird auf die Offenbarung in US 5,061,295, US Re. 26,151, US 3,592,194, US 3,489,148 sowie US 3,860,003 verwiesen. Diese Offenbarungen werden hiermit
10 als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Verbunds, wobei ein erfindungsgemässes absorbierendes Polymergebilde und ein Substrat und ggf. ein geeignetes Hilfsmittel miteinander in Kontakt gebracht werden. Das
15 in Kontakt bringen erfolgt vorzugsweise durch Wetlaid- und Airlaid-Verfahren, Kompaktieren, Extrudieren und Mischen.

Zudem betrifft die Erfindung ein Verbund, der durch das vorstehende Verfahren erhältlich ist.

20

Ferner betrifft die Erfindung chemische Produkte, insbesondere Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmende Hygieneartikel, Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffen, Zusätze für
25 Baustoffe, Verpackungsmaterialien oder Bodenzusätze, die das erfindungsgemässe absorbierende Polymer oder das vorstehend beschriebene Substrat beinhalten.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemässen
30 absorbierenden Polymers oder des zuvor beschriebenen Substrats in chemischen Produkten, insbesondere in Schäumen, Formkörpern, Fasern, Folien, Filmen,

Kabeln, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmenden Hygieneartikeln, Trägern für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffen, Zusätzen für Baustoffe, Verpackungsmaterialien oder Bodenzusätzen.

5

Bei der Verwendung als Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffen, ist es bevorzugt, dass die pflanzen- oder pilzwachstumsregulierenden Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe über einen durch den Träger kontrollierten Zeitraum abgegeben werden können.

10

Die Erfindung wird nun anhand von Testmethoden und nicht limitierenden Beispielen näher erläutert.

TESTMETHODEN

BESTIMMUNG DES ABFALLS DES AAP-WERTES

Zur Bestimmung des Abfalls des gemäß ERT 442.1-99 bei einem Druck von 0,7 psi bestimmten AAP-Wertes infolge einer mechanischen Behandlung der Polymerteilchen in einer Kugelmühle wurde zunächst der AAP-Wert der Polymerteilchen nach ERT 442.1-99 bei einem Druck von 0,7 psi bestimmt (AAP₁). Anschließend wurden diese Polymerteilchen einer Schädigung durch einen mechanischen Stress ausgesetzt. Dazu wurden 10,0 g ± 0,1 g Superabsorber in einem Porzellanbehälter mit 24 Porzellanzylindern eingewogen und verschlossen. Zwei Porzellanbehälter wurden anschließend auf den Rollen einer Kugelmühle (Jar Mill, US-Stoneware), die mittels eines Foto-Kontakt-Tachometers so eingestellt wurde, dass 95 UpM erreicht wurden, platziert und die Kugelmühle wird gestartet. Die Umdrehungszeit wird mittels einer Stopuhr nach genau 6 Minuten beendet. Anschließend wurde erneut der AAP-Wert der so behandelten Polymerteilchen bei einem Druck von 0,7 psi bestimmt (AAP₂). Der Abfall des AAP-Wertes ist definiert als

$$\text{Abfall des AAP-Wertes [\%]} = 100\% - ((\text{AAP}_2 / \text{AAP}_1) \times 100)$$

wobei jeweils der Mittelwert für die AAP₂- bzw. AAP₁-Werte aus 20 Einzelmessungen für die Bestimmung des Abfalls des AAP-Wertes zugrunde gelegt wurde.

BESTIMMUNG DER AUFNAHMEZEIT (ACQUISITION TIME)

Zur Bestimmung der Aufnahmezeit wurde eine körpergeformte Prüfeinrichtung eingesetzt, deren Querschnitt in Figur 3 gezeigt wird. Diese bestand aus einem körpergeformten halbzyylinderförmigen Einsatz (6) mit einer Länge von 20,5 cm mit einer runden Öffnung (7) und einem Einlassrohr (8). Alle Flächen der verwendeten Teile der Prüfeinrichtung sind glatt. Wie sich aus Figur 4 ergibt, die

eine Detailansicht der Öffnung (7) darstellt, wies diese Öffnung (7) ein Sieb (9) mit einer Maschenweite von 3 bis 4 mm auf. Der Einsatz (6) wurde in einer ebenfalls im wesentlichen halbkreisförmigen Wanne (10) eingesetzt. Zwischen dem Einsatz (6) und der Wanne (10) wurde in dem Bereich der Öffnung (7) des Einlassrohrs (8) der Prüfkörper (11) auch Composite genannt, eingesetzt. Die
5 genauen Abmessungen des Einsatzes (6), der Öffnung (7) sowie des Einlassrohrs (8) ergeben sich aus Figur 5. Ferner wurde bei der Messung der Aufnahmezeit eine Waage mit einer Messgenauigkeit von 0,01 g sowie Gewichte zur Belastung der Prüfapparatur von einem Kilo \pm 0,5 g bzw. pneumatische Stempel, ein
10 Kurzzeitwecker, ein Rundfilter-Filterpapier 90 mm zur quantitativen Analyse der Firma Schleicher & Schuell, Sorte 589/1, Schwarzbrand sowie eine 0,9 Gew.-%ige Natriumchlorid-Aquadest-Testlösung, die mit 5ml/l Säurefuchsin-Stammlösung eingefärbt wurde. Das zu testende Composite wurde eine Größe 12 cm mal 30 cm zugeschnitten und zentrisch in die körpergeformte Prüfapparatur
15 zwischen den Einsatz (6) und die Wanne (10) gelegt. Der Einsatz (6) wurde mit 9 kg belastet. Es wurden dreimal 80 g der Testlösung durch das Einlassrohr (8) über die Öffnung (7) dem zu testendem Composite in Intervallen von 20 Minuten zugeführt, wobei das 20 Minuten Intervall mit der Zugabe der Testlösung beginnt und die Testlösung auf einmal in das Einlassrohr gegeben wurde. Die Messung
20 der Aufnahmezeit begann mit der Beendigung der Zugabe der Testlösung und endete mit dem vollständigen Versickern der in dem Einlassrohr befindlichen Testlösung. Das vorstehende Messverfahren wurde 3 mal wiederholt und aus den so erhaltenen Werten jeweils der Durchschnitt gebildet.

BESTIMMUNG DES REWET-WERTES

Zur Bestimmung des Rewet-Wertes wurde ein Versuchsaufbau gemäß Figur 6 und 7 verwendet. In eine Petrischale (12) wurde das zu messende Composite (11) als kreisrunder Probkörper mit einem Durchmesser von 9 cm, dessen Gewicht bestimmt wurde, mittig gelegt. Mittels einer Bürette (13) wurden 80 g der zuvor beschriebenen Testlösung zentral auf den Probkörper in einer Fließgeschwindigkeit von 1,8 - 2,0 ml/s gegeben. Nach Abschluss der Zugabe der Testlösung wurde ein 40,0 g schwerer ebenfalls kreisförmiger Filterpapierstapel (14) mit einem Durchmesser von 9 cm aus Schwarzbrandfilterpapier zur quantitativen Analyse der Firma Schleicher & Schuell Sorte 589/1 gewogen (F_T) und vorsichtig auf die Oberseite des Probkörpers gelegt. Danach wurde der Filterpapierstapel (14) durch Gewicht (15) mit 1.270 g auf ca. 20 g/mm² für 10 Minuten belastet. Nach Beendigung der Belastung wurde der Filterpapierstapel (14) vorsichtig von dem Probkörper entfernt und erneut gewogen (F_F). Der Rewet-Wert wird bestimmt durch $F_T - F_F$ [g]. Die Messung wird 5 mal wiederholt und der Durchschnittswert gebildet.

BEISPIELE

20

Zur Herstellung eines nachvernetzten absorbierenden Polymers

In 964,515 g einer wässrigen Lösung von Natriumacrylat mit einem Neutralisationsgrad von 70 mol-% (Monomer-Konzentration: 37,7%) werden 1,50 g Polyethylenglycol-300-diacrylat und 1,50 g Polyethylenglycol-750-monoallyletheracrylat als Vernetzer gelöst. Die Monomerenlösung wurde in einem Kunststoff-Polymerisationsgefäß für 30 Minuten mit Stickstoff durchspült, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Bei einer Temperatur von 4°C wurde die Polymerisation durch aufeinanderfolgende Zugabe von 0,3 g Natriumperoxidisulfat in 10 g dest. Wasser, 0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropandihydrochlorid in 10 g dest. Wasser, 0,07 g 35%ige

Wasserstoffperoxidlösung in 10 g dest. Wasser und 0,015 g Ascorbinsäure in 2 g dest. Wasser gestartet. Nachdem die Endtemperatur ca. 100 °C erreicht war, wurde das Gel mit einem Fleischwolf zerkleinert und 2 h bei 150°C in einem Umluftofen getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde grob zerstoßen, gemahlen
5 und die Partikel der Größe von 150 - 850µm zur weiteren Umsetzung ausgesiebt (Pulver A).

Vergleichsbeispiel 1:

10 50 g Pulver A wurden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung 0,15 g Aluminiumsulfat-18-Hydrat und 0,15 g Wasser und anschließend mit einer Lösung aus 0,3 g Ethylencarbonat und 0,3 g Wasser vermischt und anschließend für 90 Minuten in einem Umluftofen bei 170°C gehalten (Pulver B). Das Pulver B ist durch die in Tabelle 1 aufgeführten Eigenschaften gekennzeichnet.

15

Tabelle 1

Eigenschaft von Pulver B	Einheit	Messergebnis
CRC	g/g	28,7
AAP (0,7 psi)	g/g	21,6
Abfall des AAP (0,7 psi)	%	24

20 Beispiel 1:

200g des nachvernetzten absorbierenden Polymers (Pulver B) wurde in eine Rührtopf eines schnelldrehenden MTI-Mischers (MTI-Mischtechnik, Industrieanlagen GmbH, 322758 Detmold: Typ LM 1,5/5; Baujahr 1995) der
25 (Volumen ca.1l) mit einer Geschwindigkeit der Mischaggregate von 1000 upm rotiert gegeben. 4 ml entionisiertem Wasser erfolgte mit einer Spritze zudosiert. Nach ca. 5 bis 15 Sekunden ist die Flüssigkeit und das absorbierende Polymer homogen vermischt. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten (Reifung) erfolgte ein

zweiter Rührvorgang mit einem Krups-Drei-Mixer 3000 auf Stufe 1 (langsamste Drehzahl) über 5 Minuten, hierbei wurden die noch aneinander haftenden Teilchen voneinander gelöst und ein fließfähiges, klumpenfreies Material erhalten (Pulver C). Das Pulver C ist durch die in Tabelle 2 aufgeführten Eigenschaften gekennzeichnet.

Tabelle 2

Eigenschaft von Pulver C	Einheit	Messergebnis
CRC	g/g	28,8
AAP (0,7 psi)	g/g	21,2
Abfall des AAP (0,7 psi)	%	4,8

10

Herstellung von Composites für Probenkörper

Die Composites wurden mittels einer Mischung von 50 Gew.-% eines absorbierenden Polymers (Pulver B oder C), bezogen auf das Composite, und 47,5 Gew.-% Zellulosefasern Stora Fluff EF semitreated der Stora-Enzo AB Schweden, sowie 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus jeweils 50 Gew.-% Polypropylen (PP) bzw. Polyethylen (PE) mit einem PP Kern und einem PE Mantel der Firma Fibervision A/S Dänemark durch ein Airlaid-Verfahren mit einer M&J-Maschine (Breite 40 cm, Arbeitsbreite 36 cm, Betriebseinstellungen: Bandgeschwindigkeit 2 m/min, Fluffeinzug an Hammermühle 3,6 m/min, Polymerdosierung 400 g/min, Zweikomponentenfaser in 10 g Portionen 0,7 mal/min abgeworfen) gebildet, wobei das absorbierende Polymer homogen eingetragen wurde. Composites mit einem Basisgewicht von 870 g/m² inkl. Tissue (1 Lage, 18 g/m²), einer Dichte von 0,16 g/cm³ wurden als Probenkörper für die nachfolgenden Tests verwendet. Die Ergebnisse der durchgeführten Tests sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

25

Tabelle 3

Probe	Aufnahmezeit nach erster Benetzung [s]	Aufnahmezeit nach zweiter Benetzung [s]	Aufnahmezeit nach dritter Benetzung [s]	Rewet [g]
Pulver B	53	253	475	12,55
Pulver C	45	197	399	10,48

Bezugszeichenliste

	1	Polymerteilchen
	1', 1''	miteinander verklebt Polymerteilchen
5	2	Flüssigkeit
	3	benetztes Polymerteilchen
	4	Geschwindigkeitsrichtung des Polymerteilchen 1 bzw. der Polymerteilchen 1, 1' oder 1''
	5	Haftschicht zwischen zwei Polymerteilchen 1
10	6	Einsatz
	7	Öffnung
	8	Einlassrohr
	9	Sieb
	10	Wanne
15	11	Composite
	12	Petrischale
	13	Bürette
	14	Filterpapier
	15	Gewicht

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymers aufweisend
einen ersten Mischvorgang, bei dem eine Vielzahl von absorbierenden
5 Polymerteilchen mit einer Flüssigkeit vermischt werden, und
einen zweiten Mischvorgang, bei dem die Flüssigkeit im Inneren der
Polymerteilchen verteilt wird,
wobei die Polymerteilchen in dem ersten Mischvorgang mit einer
Geschwindigkeit gemischt werden, dass die Bewegungsenergie der
10 einzelnen Polymerteilchen im Mittel größer ist als die Haftungsenergie
zwischen den einzelnen Polymerteilchen, und die Polymerteilchen in dem
zweiten Mischvorgang mit einer geringeren Geschwindigkeit als im ersten
Mischvorgang durchmischt werden.
- 15 2. Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymers aufweisend
einen ersten Mischvorgang, bei dem eine Vielzahl von absorbierenden
Polymerteilchen mit einer Flüssigkeit vermischt werden, und
einen zweiten Mischvorgang, bei dem die Flüssigkeit im Inneren der
Polymerteilchen verteilt wird,
20 wobei die Polymerteilchen in dem ersten Mischvorgang mit einer
Geschwindigkeit gemischt werden, dass die Bewegungsenergie der
einzelnen Polymerteilchen im Mittel größer ist als die Haftungsenergie
zwischen den einzelnen Polymerteilchen, und die Polymerteilchen in dem
zweiten Mischvorgang mit einer geringeren Geschwindigkeit als im ersten
25 Mischvorgang durchmischt werden,
dadurch gekennzeichnet, dass die absorbierenden Polymerteilchen vor dem
ersten Mischvorgang im Oberflächenbereich nachvernetzt und vor der
Nachvernetzung mit einer Verbindung enthaltend ein Al^{3+} -Ion in Kontakt
gebracht worden sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Geschwindigkeit der Polymerteilchen im ersten Mischvorgang zwischen 8 und 80 m/sec, insbesondere zwischen 15 m/sec und 60 m/sec, vorzugsweise zwischen 20 und 30 m/sec, und/oder die Geschwindigkeit der Polymerteilchen im zweiten Mischvorgang unter 3 m/sec, insbesondere unter 0.3 m/sec, vorzugsweise unter 0.03 m/sec, beträgt.
5
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Froude-Zahl beim ersten Mischvorgang zwischen 1 und 50, insbesondere zwischen 1,5 und 40, vorzugsweise zwischen 1,7 und 33, und/oder beim zweiten Mischvorgang zwischen 0,001 und 1, insbesondere zwischen 0,01 und 0,2, vorzugsweise zwischen 0,08 und 0,03, beträgt.
10
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Mischvorgang die Polymerteilchen rückvermischt werden, insbesondere eine Rückvermischung von 10 % bis 30 % erfolgt.
15
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Verweilzeit des ersten Mischvorgangs zwischen 5 und 200 sec, insbesondere zwischen 10 und 100 sec, vorzugsweise zwischen 20 und 60 sec beträgt.
20
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur schonenden Vermischung der statische Druckaufbau während des ersten Mischvorganges kleiner als 0,1 bar, insbesondere kleiner als 0,05 bar, vorzugsweise kleiner als 0,01 bar beträgt.
25
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Flüssigkeit Wasser oder wässrige Lösung zugegeben wird.
30

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit Zusatzstoffe, insbesondere Alkohole, enthält.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerteilchen auf
- 5 (α1) 0,1 bis 99,999 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren
- 10 Mischungen,
- (α2) 0 bis 70 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit (α1) copolymerisierbaren Monomeren,
- (α3) 0,001 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,
- (α4) 0 bis 30 Gew.-% wasserlöslichen Polymeren, sowie
- 15 (α5) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe basieren, wobei die Summe der Gewichtsmengen (α1) bis (α5) 100 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Polymerteilchen mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweisen:
- 20 (A) die maximale Aufnahme von 0.9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung liegt in einem Bereich von 10 bis 1000 g/g SAP Granulat,
- (B) der mit 0.9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung extrahierbare Anteil beträgt weniger als 30, bezogen auf das SAP Granulat,
- (C) die Schüttdichte liegt im Bereich von 300 bis 1000 g/l,
- 25 (D) der pH-Wert von 1 g des SAP Granulats in 1 l Wasser liegt im Bereich von 4 bis 10,
- (E) der CRC-Wert liegt im Bereich von 10 bis 100 g/g,
- (F) der AAP-Wert bei einem Druck von 0,7 psi liegt im Bereich von 10 bis 60 g/g,
- 30 (G) der AAP-Wert bei einem Druck von 0,3 psi liegt im Bereich von 10 bis 100 g/g.

12. Absorbierendes Polymer erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
- 5 13. Ein absorbierendes Polymer beinhalten Wasser in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des absorbierenden Polymers, welches mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweist:
- 10 (A1) einen AAP-Wert bei einem Druck von 0,7 psi (50 g/cm²) in einem Bereich von 10 bis 60 g/g,
- (B1) einen AAP-Wert bei einem Druck von 0,3 psi (20 g/cm²) in einem Bereich von 10 bis 100 g/g,
- (C1) einen CRC-Wert in einem Bereich von 10 bis 100 g/g,
- 15 (D1) einen Abfall des AAP-Wertes bei einer Belastung von 0,7 psi nach einer Schädigung durch mechanischen Stress von weniger als 20 %,
- (E1) in einem Composite aus 50 Gew.-% des absorbierenden Polymers, 47,5 Gew.-% Zellulosefasern und 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus Polypropylen und Polyethylen eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Aufnahmezeit nach
- 20 einer ersten Benetzung von weniger als 53 Sekunden,
- (F1) in einem Composite aus 50 Gew.-% des absorbierenden Polymers, 47,5 Gew.-% Zellulosefasern und 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus Polypropylen und Polyethylen eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Aufnahmezeit nach einer
- 25 zweiten Benetzung von weniger als 253 Sekunden,
- (G1) in einem Composite aus 50 Gew.-% des absorbierenden Polymers, 47,5 Gew.-% Zellulosefasern und 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus Polypropylen und Polyethylen eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Aufnahmezeit nach einer
- 30 dritten Benetzung von weniger als 475 Sekunden,

(H1) in einem Composite aus 50 Gew.-% des absorbierenden Polymers, 47,5 Gew.-% Zellulosefasern und 2,5 Gew.-% einer Zweikomponentenfaser aus Polypropylen und Polyethylen einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten Rewet-Wert von weniger als 12,55 g/g, wobei das Wasser im absorbierenden Polymer homogen verteilt ist.

14. Verbund, beinhaltend ein absorbierendes Polymer nach Anspruch 12 oder 13 und ein Substrat.
15. Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei ein absorbierendes Polymer nach Anspruch 12 oder 13 und ein Substrat und gegebenenfalls ein Hilfsmittel miteinander in Kontakt gebracht werden.
16. Verbund erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 15.
17. Chemische Produkte, beinhaltend das absorbierende Polymer nach Anspruch 12 oder 13 oder den Verbund nach Anspruch 14 oder 16.
18. Verwendung des absorbierenden Polymers nach Anspruch 12 oder 13 oder des Verbundes nach Anspruch 14 oder 16 in chemischen Produkten.

Fig. 1

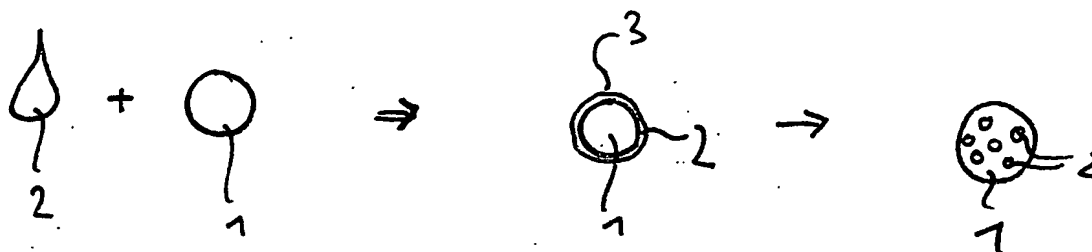
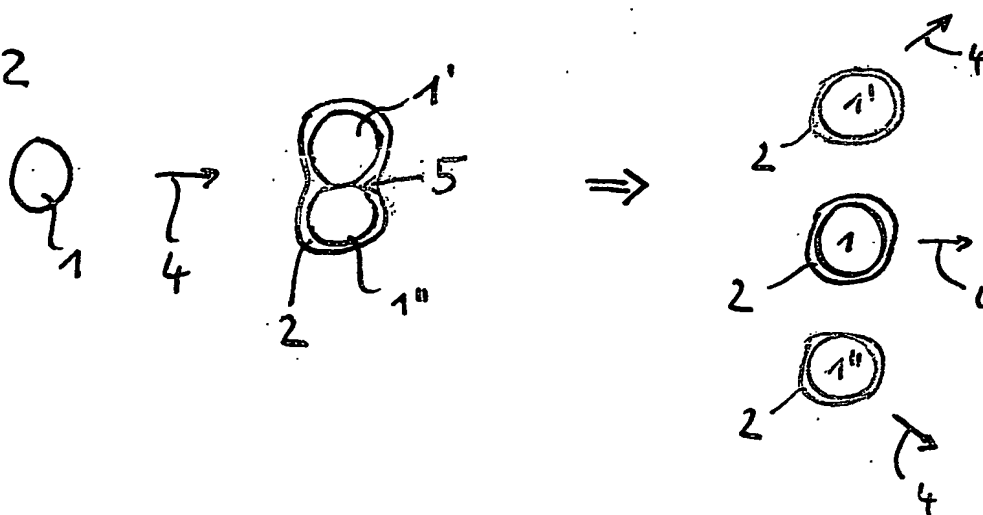
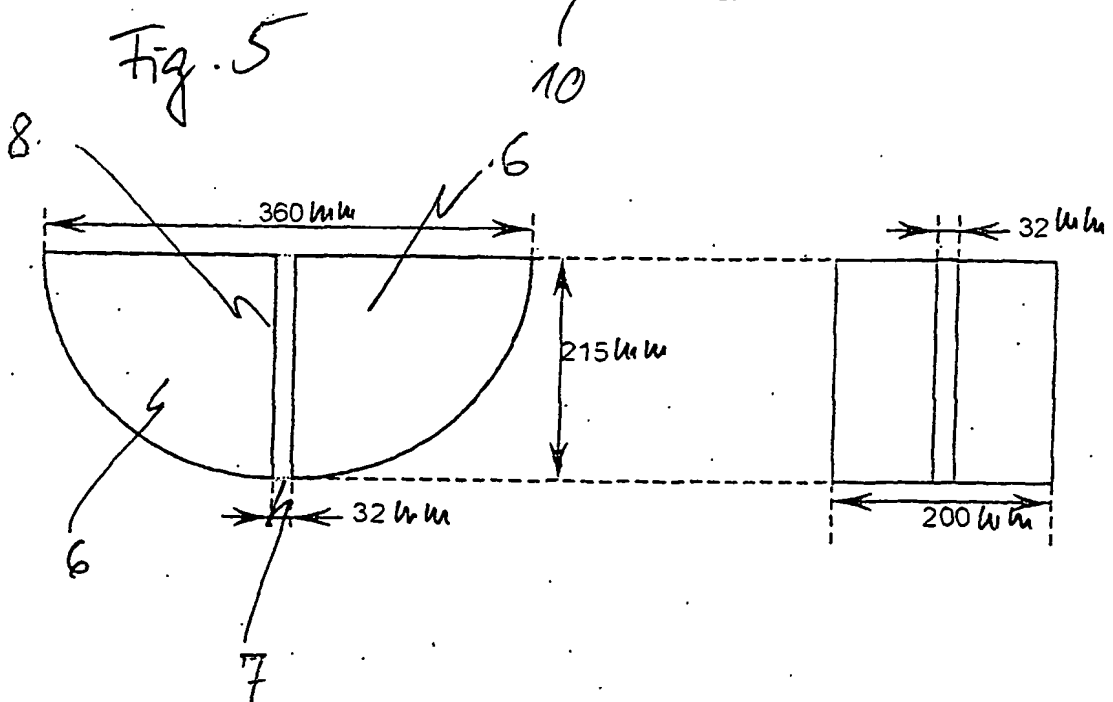
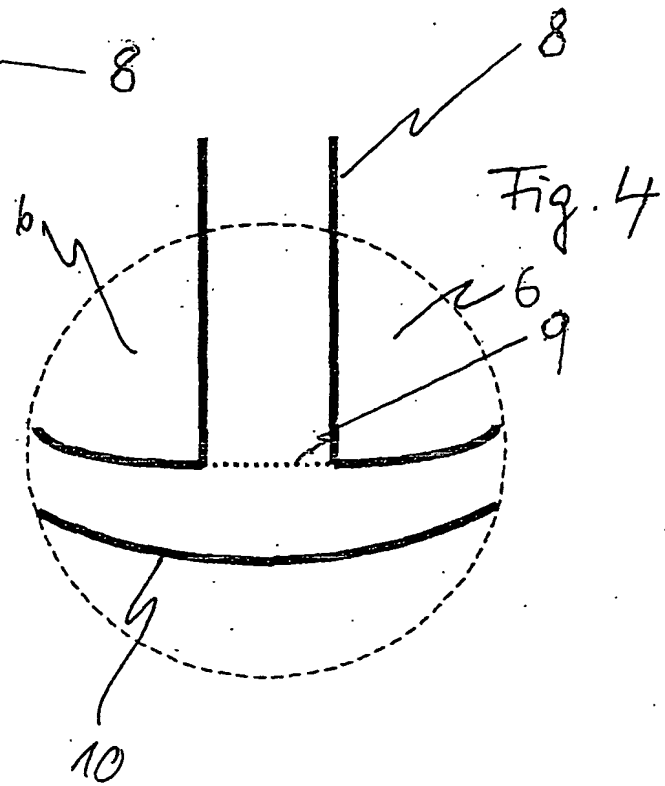
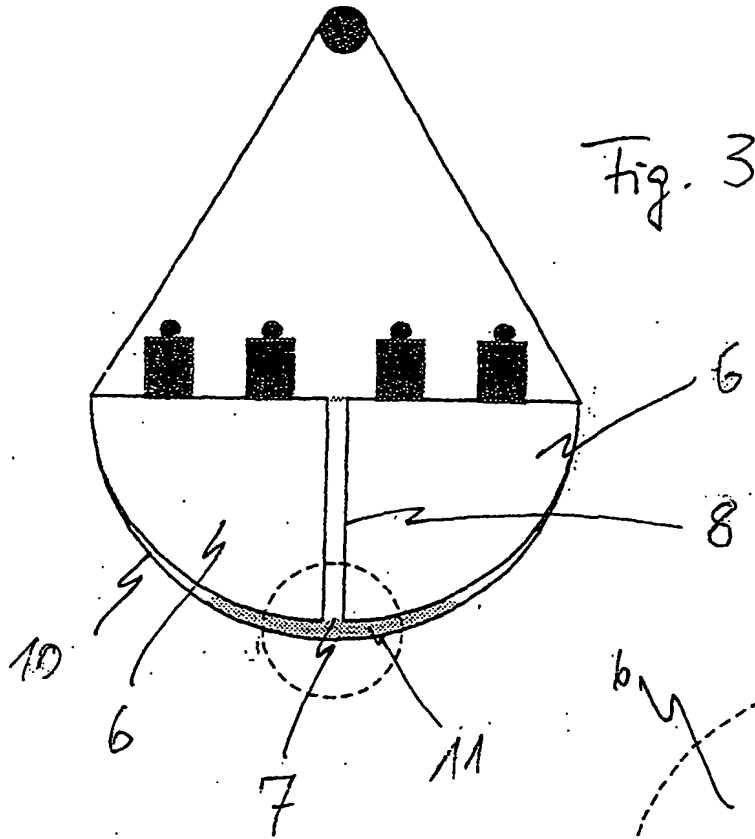
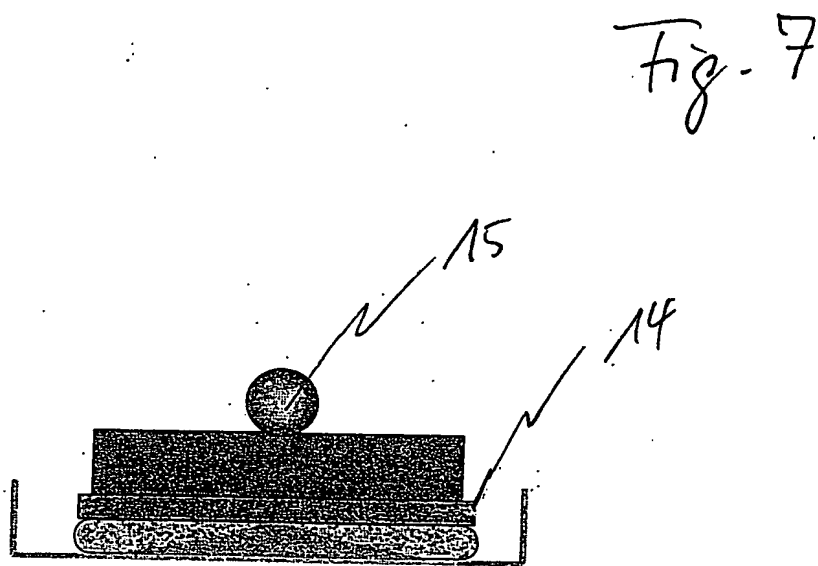
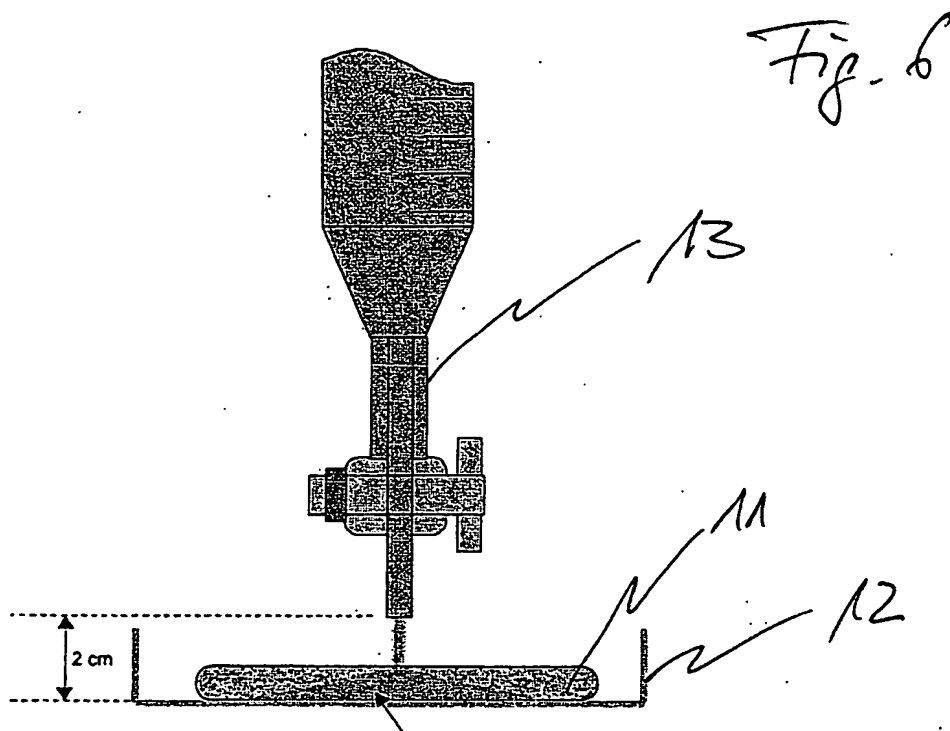


Fig. 2







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
EP 03/11830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J3/00 C08J3/03 C08J3/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 49221 A (GARTNER HERBERT A ;DOW CHEMICAL CO (US); FIALKOWSKI MICHAEL (US);) 5 November 1998 (1998-11-05) cited in the application examples 7-9	1-18
X	US 5 002 986 A (FUJIURA YOJI ET AL) 26 March 1991 (1991-03-26) example 1	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
12 January 2004	22/01/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Müller, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 03/11830

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9849221	A	05-11-1998	CN	1122067 B	24-09-2003
			EP	0979250 A1	16-02-2000
			JP	2001523287 T	20-11-2001
			TW	491874 B	21-06-2002
			WO	9849221 A1	05-11-1998
			US	6323252 B1	27-11-2001
<hr/>					
US 5002986	A	26-03-1991	JP	2111623 C	21-11-1996
			JP	2227435 A	10-09-1990
			JP	6008353 B	02-02-1994
<hr/>					

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11830

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J3/00 C08J3/03 C08J3/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 49221 A (GARTNER HERBERT A ;DOW CHEMICAL CO (US); FIALKOWSKI MICHAEL (US);) 5. November 1998 (1998-11-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 7-9	1-18
X	US 5 002 986 A (FUJIURA YOJI ET AL) 26. März 1991 (1991-03-26) Beispiel 1	1-18
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. Januar 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22/01/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Müller, M

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

EP 03/11830

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9849221	A	05-11-1998	CN	1122067 B	24-09-2003
			EP	0979250 A1	16-02-2000
			JP	2001523287 T	20-11-2001
			TW	491874 B	21-06-2002
			WO	9849221 A1	05-11-1998
			US	6323252 B1	27-11-2001
<hr/>					
US 5002986	A	26-03-1991	JP	2111623 C	21-11-1996
			JP	2227435 A	10-09-1990
			JP	6008353 B	02-02-1994
<hr/>					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.